

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-151267

(P2002-151267A)

(43) 公開日 平成14年 5 月24日 (2002. 5. 24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト ⁸ (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 0 2	C 0 9 K 11/06	6 0 2
	6 6 0		6 6 0
	6 9 0		6 9 0
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	C
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-348403(P2000-348403)

(22) 出願日 平成12年11月15日 (2000. 11. 15)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 荒木 勝己

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 岡田 久

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外 4 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光素子

(57) 【要約】

【課題】 基板上に設けた一対の電極間に有機化合物層を配置させた単層型素子において、良好なキャリアバランスを実現し、低電圧駆動、高輝度、高発光効率を有し、更には高温保存耐久性を有する新規な発光素子を提供する。

【解決手段】 基板上に設けた一対の電極間に有機化合物層を形成した発光素子において、該有機化合物層の電子移動度が電界強度 $400 \sim 1000$ (V/cm)^{1/2} の範囲で、 $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の値を有し、該有機化合物層が発光性化合物を含有することを特徴とする発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に設けた一対の電極間に有機化合物層を形成した発光素子において、該有機化合物層の電子移動度が電界強度 $400\sim1000$ ($(V/cm)^{1/2}$) の範囲で、 $3\times10^{-5}cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$ 以上の値を有し、該有機化合物層が発光性化合物を含有することを特徴とする発光素子。

【請求項2】 前記有機化合物層に用いられる発光性化合物以外の化合物の最低励起三重項エネルギー準位が、該有機化合物層に含有される発光性化合物の最低励起三重項エネルギー準位より大きいことを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】 前記有機化合物層に用いられるりん光発光性化合物以外の化合物の最低励起三重項エネルギー準位が $40kcal/mol$ 以上 $90kcal/mol$ 以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の発光素子。

【請求項4】 前記有機化合物層または前記有機化合物層に用いられるホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホール注入性兼輸送性化合物またはホスト化合物のイオン化ポテンシャルが $4.7eV$ 以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の発光素子。

【請求項5】 前記有機化合物層に用いられる化合物のうち少なくとも一つの化合物がヘテロ原子を1つ以上有する芳香族ヘテロ環を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の発光素子。

【請求項6】 前記有機化合物層にアリーールアミンおよびその誘導体の少なくとも一つ以上を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の発光素子。

【請求項7】 前記有機化合物層に用いられる化合物のうち少なくとも一つ以上の化合物が共役系ポリマーであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の発光素子。

【請求項8】 前記有機化合物層に用いられる化合物のうち少なくとも一つ以上の化合物が下記一般式(I)で表される部分構造を有するポリマーであることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の発光素子。

【化1】

—Ar—Het—Ar—

一般式(I)

(上記一般式(I)中、Arは炭化水素系芳香環、Hetは窒素原子を1つ以上有する芳香族ヘテロ環を表す。)

【請求項9】 前記有機化合物層に用いられる発光性化合物が、りん光発光性化合物であるオルトメタル化金属錯体およびボルフィリン金属錯体の少なくとも一つであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高いキャリア注入

性、キャリア輸送性を有するポリマーおよび電気エネルギーを光に変換して発光できる有機電界発光素子(以下、発光素子と称する)用材料および発光素子に関し、表示素子、ディスプレイ、バックライト、電子写真、照明光源、記録光源、読み取り光源、標識、看板、インテリヤ等の分野に好適に使用できる発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】今日、種々の表示素子に関する研究開発が活発であり、なかでも発光素子は、低電圧で高輝度の発光を得ることができるため、将来有望な表示素子として注目されている。例えば、有機化合物の蒸着により有機薄膜が積層された発光素子(積層型素子)が知られている(アプライド フィジックス レターズ, 51巻, 913頁, 1987年)。積層型素子により発光効率を向上する方法が各種報告されているが、低分子有機化合物の蒸着による素子作製は、製造工程の複雑さ、加工性、大面積化の観点から生産性に問題がある。またポリマー系材料による積層型素子の作成は、塗布製造プロセスが複雑になるばかりではなく、各層素材の溶解性制御あるいは膜硬化の必要があり、実用的に供するには多くの問題があった。

【0003】発光素子の製造プロセスを最小化するには、積層型素子よりも、基板上に設けた一対の電極間に単層構造の有機化合物層を配置させた単層型素子の構成が望ましい。生産性に有利な単層型発光素子の材料として、例えばポリパラフェニレンビニレン(PPV)に代表される π 共役系ポリマーが知られているが、色調、発光強度、発光効率、耐久性等、実用に供するには多くの問題があった。同じく、ポリ(N-ビニルカルバゾール)中に低分子蛍光性化合物を分散する素子(特開平4-212286号等)がある。この方式では蛍光性化合物種を任意に変更できるため、色調、発光強度の調整が比較的容易であるが、キャリア移動度が低いため駆動電圧が高く、またホールの移動度と電子の移動度が異なるため良好なキャリアバランスが実現できないといった実用上重大な問題を有していた。また長時間経過後に駆動した場合や連続駆動時に、輝度の低下が起きやすいなど耐久性でも問題があった。

【0004】一方、発光素子の量子効率の向上の手段として、アプライド フィジックスレターズ(75巻, 4項, 1999年)に報告されているイリジウム錯体からの発光を利用した緑色発光素子が知られている。この素子では、外部量子効率8%を達成しており、従来素子の限界と言われていた外部量子効率5%を凌駕しているが、多層構造で製造が繁雑であるばかりでなく耐久性に問題がある。またこのイリジウム錯体を上記のポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)中に分散した素子でもPVKのキャリア移動度が低いため駆動電圧が高く、またホールの移動度と電子の移動度が異なるため良好なキャリアバランスが実現できないといった問題を有して

いた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、基板上に設けた一対の電極間に有機化合物層を配置させた単層型素子において、良好なキャリアバランスを実現し、低電圧駆動、高輝度、高発光効率を有し、かつ高温保存耐久性を有する新規な発光素子の提供にある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を解決するために、本発明者らは鋭意検討を重ね、従来の製造適性に問題のある積層型素子ではなく、単層型素子で実現するに至った。上記課題は下記の本発明の手段により達成された。

(1) 基板上に設けた一対の電極間に有機化合物層を形成した発光素子において、該有機化合物層の電子移動度が電界強度 $400 \sim 1000$ ($(V/cm)^{1/2}$) の範囲で、 $3 \times 10^{-5} cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ 以上の値を有し、該有機化合物層が発光性化合物を含有することを特徴とする発光素子。

(2) 前記有機化合物層に用いられる発光性化合物以外の化合物の最低励起三重項エネルギー準位が、該有機化合物層に含有される発光性化合物の最低励起三重項エネルギー準位より大きいことを特徴とする(1)に記載の発光素子。

(3) 前記有機化合物層に用いられるりん光発光性化合物以外の化合物の最低励起三重項エネルギー準位が $40 kcal/mol$ 以上 $90 kcal/mol$ 以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載の発光素子。

(4) 前記有機化合物層または前記有機化合物層に用いられるホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホール注入性兼輸送性化合物またはホスト化合物のイオン化ポテンシャルが $4.7 eV$ 以上であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の発光素子。

(5) 前記有機化合物層に用いられる化合物のうち少なくとも一つの化合物がヘテロ原子を1つ以上有する芳香族ヘテロ環を含むことを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の発光素子。

(6) 前記有機化合物層にアリーールアミンおよびその誘導体の少なくとも一つ以上を含有することを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載の発光素子。

(7) 前記有機化合物層に用いられる化合物のうち少なくとも一つ以上の化合物が共役系ポリマーであることを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載の発光素子。

(8) 前記有機化合物層に用いられる化合物のうち少なくとも一つ以上の化合物が下記一般式(I)で表される部分構造を有するポリマーであることを特徴とする

(1)～(7)のいずれかに記載の発光素子。

【0007】

【化2】



一般式(I)

【0008】(式中、Arは炭化水素系芳香環、Hetは窒素原子一個以上有する芳香族ヘテロ環を表す。)

(9) 前記有機化合物層に用いられる発光性化合物が、りん光発光性化合物であるオルトメタル化金属錯体およびポルフィリン金属錯体の少なくとも一つであることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載の発光素子。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値を、それぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。

【0010】本発明の発光素子は、陽極と陰極の一対の電極間に、有機化合物層の発光層を形成した構成であり、発光層のほか保護層などを有してもよく、またこれらの各層はそれぞれ他の機能を備えたものであってもよい。各層の形成にはそれぞれ種々の材料を用いることができる。

【0011】本発明の発光素子の有機化合物層は、製造プロセスを簡便にするため単層構造を有し、かつ、発光効率を向上させるため、該層中のホール(正孔)移動度と電子移動度のバランスを良好に保つように設計される。したがって本発明の有機化合物層は積層構造をとらない。有機化合物層は、電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電子注入性および輸送性を兼ねる化合物(電子注入性兼輸送性化合物)、ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホール注入性およびホール輸送性を兼ねる化合物(ホール注入性兼輸送性化合物)、電子注入性兼輸送性とホール注入性兼輸送性のそれぞれを兼ねる化合物(電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性兼輸送性化合物)、発光性化合物、ホスト化合物、電子供与性ドーパント、電子受容性ドーパント等から選択される幾つかの材料を、キャリアバランスが良好に保たれるように組み合わせ、含有して使用するものである。

【0012】本発明の有機化合物層は低分子化合物のみで構成されてもよいし、高分子化合物のみで構成されてもよいが、高分子化合物と低分子化合物の混合物で構成されている方が製造プロセスの簡便さ・素子の耐久性等の点で好ましい。

【0013】本発明の有機化合物層における発光性化合物以外の化合物とは、該層中に含まれる化合物の中で、電場を印加したときに発光しない化合物である。同様に、本発明の有機化合物層におけるりん光発光性化合物以外の化合物とは、該層中に含まれる化合物の中で、電場を印加したときにりん光発光しない化合物である。

【0014】本発明の発光性化合物は、蛍光またはりん光を発光する化合物(蛍光発光性化合物またはりん光発光性化合物)であり、発光効率という観点から、りん光

10

20

30

40

50

発光性化合物が好ましく用いられる。

【0015】本発明のホスト化合物は、その励起状態から前記発光性化合物である蛍光発光性化合物またはりん光発光性化合物へのエネルギー移動により、その結果、蛍光発光性化合物またはりん光発光性化合物を発光させる機能を有する化合物（蛍光発光用ホスト化合物またはりん光発光用ホスト化合物）である。

【0016】本発明の発光素子に使用する有機化合物層中に含まれる、電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物、ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホール注入性兼輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性兼輸送性化合物、発光性化合物、ホスト化合物、電子供与性ドーパント、電子受容性ドーパントなどのこれらの化合物は、幾つかの機能を担う性質、部分が含有されていてもよい。またそれぞれの機能が、別々の分子に分かれていてもよい。

【0017】本発明の一般式（I）で表される部分構造を有する化合物は、低分子、高分子であることを問わない。高分子化合物である場合、ホモポリマーであってもよいし、他のモノマーとの共重合体であってもよい。共重合体は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体であってもよい。また、スターバースト型のホモポリマーあるいは共重合体であってもよい。

【0018】本発明の発光素子の有機化合物層中には、駆動電圧を低下させるために、電子輸送性化合物および／又はホール輸送性化合物をマトリクスとして使用し、このマトリクス中に他の化合物を分散して使用することが好ましい。この場合、マトリクスとして使用する電子輸送性化合物およびホール輸送性化合物は低分子であっても高分子であってもよい。また二種類以上のマトリクスを混合して使用してもよい。

【0019】ホスト化合物が電子注入性および電子輸送性の両方の性質を兼ねる化合物（電子注入性兼輸送性化合物）であってもよい。電子注入性兼輸送性化合物が担う電子注入性および電子輸送性の寄与の割合は、化合物により異なる値をとり得る。またホスト化合物が、ホール注入性およびホール輸送性両方の性質を兼ねる化合物（ホール注入性兼輸送性化合物）であってもよい。ホール注入性兼輸送性化合物が担うホール注入性およびホール輸送性の寄与の割合は、化合物により異なる値をとり得る。このほかに、ホスト化合物が、電子注入および電子輸送、並びにホール注入およびホール輸送、それぞれ兼ねる化合物（電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性兼輸送性化合物）であってもよい。電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性兼輸送性化合物が担う電子注入性および輸送性、ホール注入性および輸送性の寄与の割合は化合物により異なる値をとり得る。

【0020】電子輸送性化合物およびホール輸送性化合物を、ポリメチルメタクリレートやポリカーボネートの

ようなキャリア移動に顕著な効果を有さないポリマー中に分散して使用してもよい。従来、ポリビニルカルバゾールのようなホール輸送性兼ホスト機能性化合物をマトリクスとした単層系素子が報告されているが、ポリビニルカルバゾールは使用する電界強度の範囲において、電子移動度が $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 前後の小さい値を有し、ホール移動度も $5.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 前後の小さい値を有するため駆動電圧が非常に高く、またホール移動度と電子移動度のバランスが取れず、発光の量子効率が低い等の問題がある。

【0021】本発明の有機化合物層の電子移動度は駆動電圧の観点から、 $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の値を有することが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の値がより好ましく、 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の値が更に好ましい。

【0022】有機化合物層の電子移動度は、電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物、ホール注入性化合物、ホール輸送性化合物、ホール注入性兼輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性兼輸送性化合物の該層を構成するそれぞれの化合物自身もつ電子移動度により規定されるが、これら化合物同士の混合量によっても電子移動度が規定される。該電子移動度の値を有する化合物としては、主にヘテロ原子含有有機化合物、電子輸送性有機化合物、有機化合物錯体、有機金属錯体、有機金属化合物、電荷移動錯体、およびこれらの重合体、共役系ポリマー、導電性ポリマー等が知られているが、上記電子移動度の値を満たすものであれば特に限定される事はなく、適宜選択して使用できる。上記の例の中で、含窒素有機化合物、含酸素有機化合物、含硫黄有機化合物、含硼素有機化合物、含珪素有機化合物、含燐有機化合物、液晶性有機化合物、結晶性有機化合物、有機化合物錯体、有機金属錯体、有機金属化合物、電荷移動錯体、共役系ポリマー等が好ましく、中でもヘテロ原子含有芳香族有機化合物、ヘテロ原子含有芳香族有機化合物の電荷移動錯体、有機金属化合物、電荷移動錯体、液晶性有機化合物、結晶性有機化合物およびこれらの重合体、共役系ポリマー等がより好ましい。

【0023】本発明における電子移動度の測定は、タイム オブ フライト（以下、TOFと称する）法により測定した。TOF法については、シンセティック メタルズ（Synth.Met.）111/112, (2000) 331ページの記載を参照できる。

【0024】有機化合物層に用いられる発光性化合物以外の化合物の最低励起三重項エネルギー準位は、発光性化合物の最低励起三重項エネルギー準位と同等かより大きいことが好ましい。

【0025】有機化合物層に用いられるりん光発光性化合物以外の化合物の最低励起三重項エネルギー準位は、該層中に含まれる最低励起三重項エネルギー準位が最も

低い化合物により決まる。最低励起三重項エネルギー準位が発光性化合物より低い化合物を該層中に含有すると、素子は発光しない。

【0026】特に発光性化合物としてりん光発光性化合物を用いた場合、有機化合物層に用いられるりん光発光性化合物以外の化合物の最低励起三重項エネルギー準位は、りん光の発光色によって適宜選択されるべきであるが、 40 kcal/mol 以上 90 kcal/mol 以下が好ましく、 45 kcal/mol 以上 90 kcal/mol 以下がより好ましく、 50 kcal/mol 以上 90 kcal/mol 以下が更に好ましい。

【0027】本発明の有機化合物層の電子移動度とホール移動度の比は発光量子効率の観点から $0.5\sim 1.5$ の値を有することが好ましく、 $0.8\sim 1.2$ の値を有することがより好ましく、 $0.9\sim 1.1$ の値を有することが更に好ましい。

【0028】本発明の有機化合物層に用いられる化合物のイオン化ポテンシャルは、通常は最小値をもつ化合物により決まる。該化合物のイオン化ポテンシャルはホール注入性の観点で 4.7 eV 以上であることが好ましく、 4.8 eV 以上であることがより好ましく、 4.9 eV 以上であることが更に好ましい。本発明の有機化合物層に用いられるアリールアミン誘導体のイオン化ポテンシャルも同様にホール注入性の観点で 5.0 eV 以上であることが好ましく、 5.1 eV 以上であることがより好ましく、 5.2 eV 以上であることが更に好ましい。

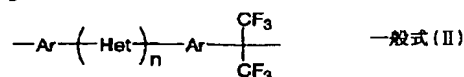
【0029】本発明の有機化合物層に用いられる化合物が高分子化合物の場合、その平均分子量は置換基の種類により異なるので一律ではないが、好ましくは 1000 から 1000000 、より好ましくは $1500\sim 700000$ 、更に好ましくは $2000\sim 500000$ である。

【0030】一般式(I)中のArとしては、炭素数 $6\sim 20$ までの炭化水素系芳香環が好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環がよりに好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環が特に好ましい。またこれらの芳香環は置換基を有していてもよい。一般式(I)中のHetとしては、窒素原子一つ以上有する電子欠損性の芳香族ヘテロ環が好ましく、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ジピリジン、トリアゾロピリミジン、フェナンスロリン、ナフチリジン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジア

ゾール、トリアゾール、トリアジン、チエノピラジン、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアジンベンズチアゾール、フェナントリジンなどがより好ましく、ピリジン、ピラジン、キノリン、キノキサリン、ピピリジン、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、トリアジンが更に好ましい。これらは一つ以上の置換基を有していてもよいし、縮合環となっていてよい。置換基の例として、炭素数 11 までのアルキル基、炭素数 20 までのアリール基、炭素数 20 までのアラルキル基、炭素数 11 までの(チオ)アルコキシ基、炭素数 20 までの(チオ)アリールオキシ基、シアノ基、フルオロ基、クロロ基、トリフルオロメチル基が好ましく、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、シアノ基、フルオロ基、トリフルオロメチル基がより好ましく、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、トリフルオロメチル基が更に好ましい。一般式(I)で表される化合物のうち、好ましくは下記一般式(II)で表される化合物が用いられる。

【0031】

【化3】



【0032】一般式(II)におけるArおよびHetはそれぞれ一般式(I)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。また化学式中のかっこの右下のnの値は 1 または 2 であり、繰り返し単位を表す。

【0033】本発明で用いる一般式(I)で表される部分構造を有する化合物、およびマトリクスとして使用する、電子注入性兼輸送性化合物、ホール注入性兼輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性兼輸送性化合物のそれぞれの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。図中における分子量(ポリスチレン換算)は質量平均分子量(Mw)または数平均分子量(Mn)である。また化学式中のかっこ部分は繰り返し単位を表し、その単位を複数個有するオリゴマー、ポリマー化合物であってもよい。

【0034】本発明に用いられる特に有効な電子注入性兼輸送性化合物の代表的な化合物を以下に示す。

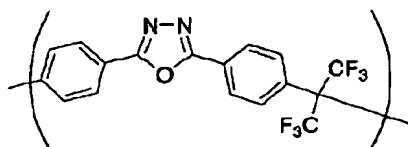
【0035】

【化4】

9

10

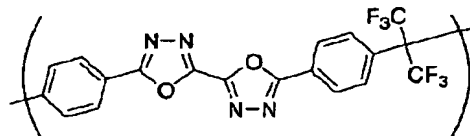
E-1



Mw=190000

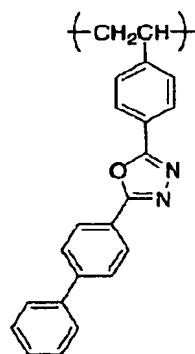
Mw=質量平均分子量 (ポリスチレン換算)

E-2



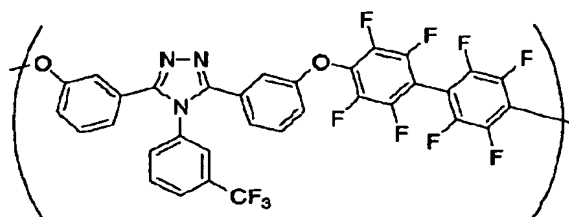
Mw=100000

E-3



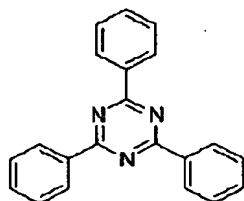
Mw=13000

E-4



Mw=760000

E-5

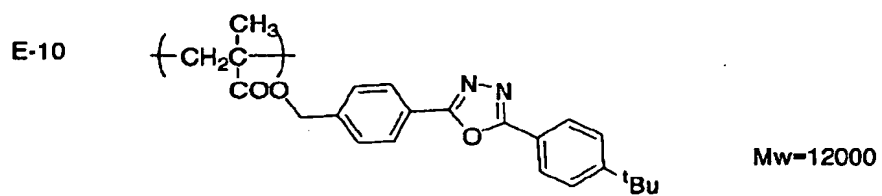
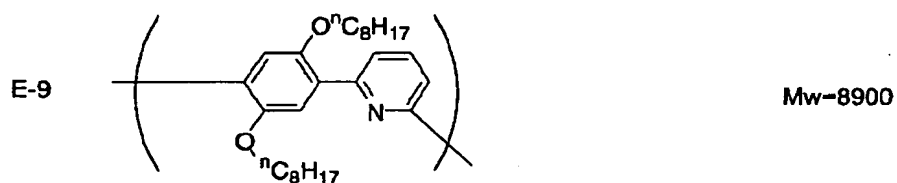
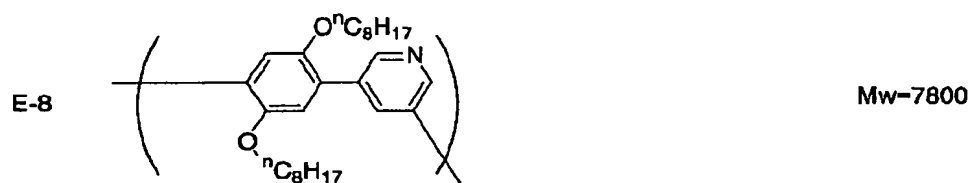
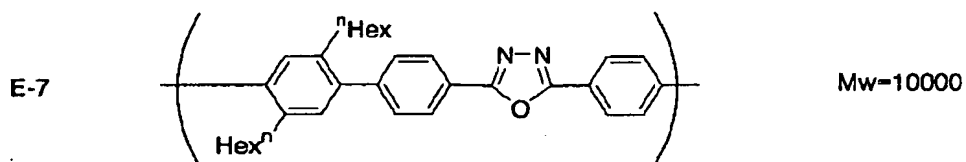
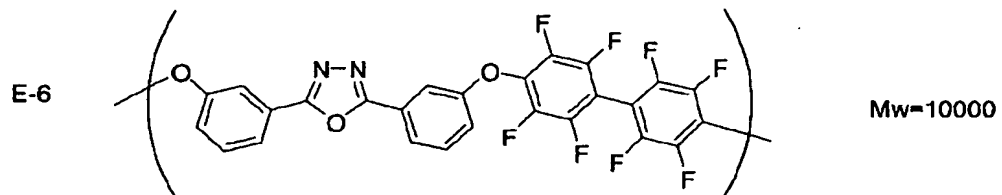


【0036】

【化5】

11

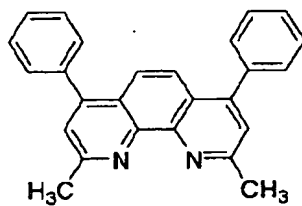
12



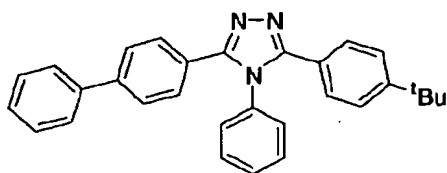
13

14

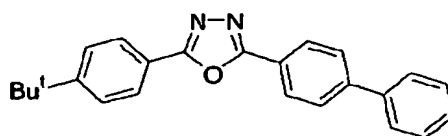
E-11



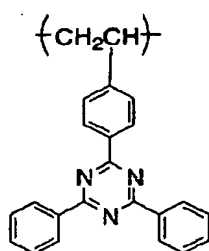
E-12



E-13

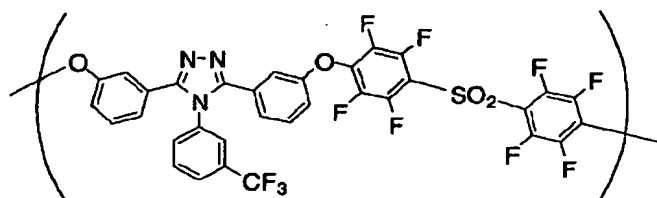


E-14



Mw-3000

E-15



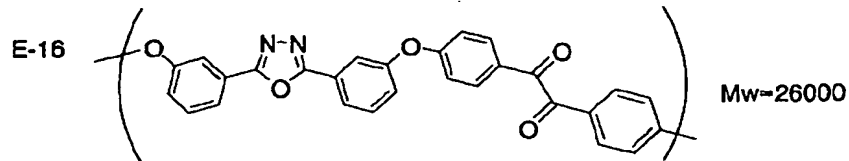
Mw-5800

【0038】

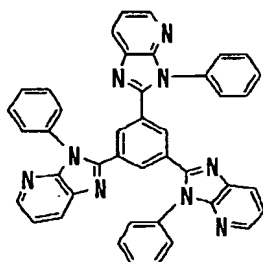
【化7】

15

16

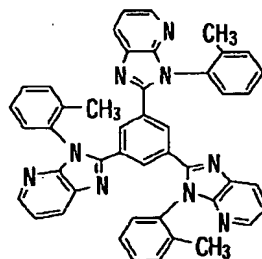


E-17

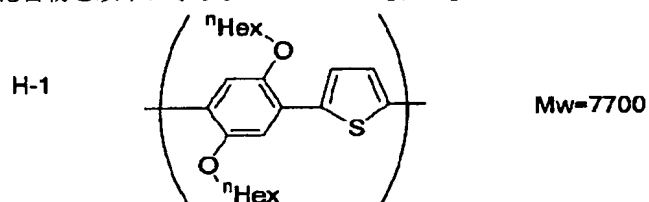


Mw=22000

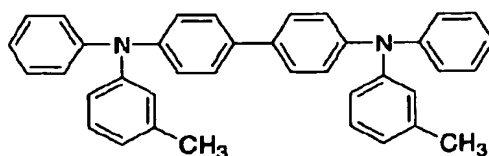
E-18



【0039】本発明に用いられる特に有効なホール注入性兼輸送性化合物の代表的な化合物を以下に示す。 * 【0040】



H-2



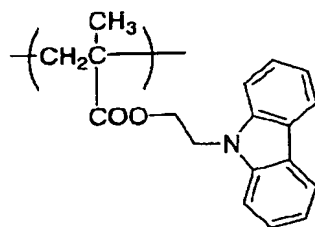
【0041】本発明に用いられる特に有効な電子注入性兼輸送性化合物兼ホール注入性兼輸送性化合物の代表的な化合物を以下に示す。

【0042】
【化9】

17

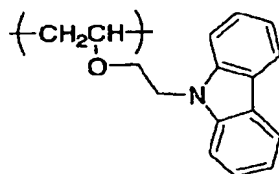
18

M-1



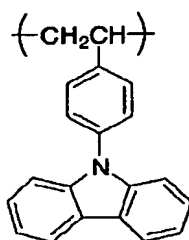
Mw=31000

M-2



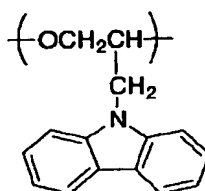
Mw=32000

M-3



Mw=25000

M-4



Mn=1700

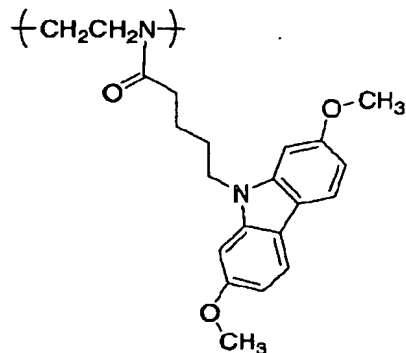
【0043】

【化10】

19

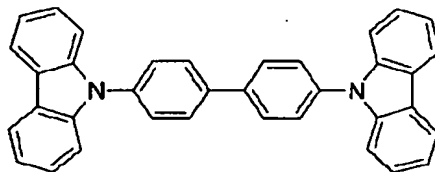
20

M-5



Mw=12000

M-6



【0044】本発明の発光素子に使用する化合物が高分子化合物の場合、溶解する溶媒および塗布溶媒は、重合体の構造により自由に選択することが可能である。例えば高極性の化合物の場合には水、メタノールおよび他のアルコール類、蟻酸、酢酸、セロソルブ系溶媒、グリコール系溶媒、ジオキサン等の種々の高極性溶媒およびこれらの混合溶媒に溶解させることができる。一方、低極性の化合物の場合には、テトラヒドロフラン、ハロゲン系炭化水素溶媒、芳香族系炭化水素溶媒等の種々の低極性溶媒に溶解させる事ができる。

【0045】本発明の有機化合物層を使用する場合にはPEDOT-PSS膜（ポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸ドープ体）のような水系塗布した薄膜の上に本発明の有機化合物層を設けてもよい。本発明の有機化合物層を設ける場合には、低分子蒸着プロセスでもよいし、塗布プロセスでもよい。塗布プロセスの場合、好ましい塗布溶媒としては水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、蟻酸、酢酸、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフランおよびこれらの混合溶媒が好ましく、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、酢酸、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコール、ジオキサン、トルエン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフランおよびこれらの混合溶媒がより好ましい。

【0046】陽極はホール注入性化合物、ホール輸送性

化合物、ホール注入性兼輸送性化合物、ホスト化合物などにホールを供給するものであり、金属、合金、金属酸化物、導電性化合物、またこれらの混合物などを用いることができ、好ましくは仕事関数が4 eV以上の材料である。具体例としては、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化インジウム、錫ドープ酸化インジウム（ITO）等の導電性金属酸化物、もしくは金、銀、クロム、ニッケル等の金属、およびこれらの金属と導電性金属酸化物との混合物、または無機導電性物質（積層物、沃化銅、硫化銅など）、有機導電性材料（ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなど）、およびこれらとITOとの積層物などが挙げられ、好ましくは、導電性金属酸化物、有機導電性材料、またはこれらの積層物であり、生産性、高導電性、透明性等の点からITOまたはITO/PEDOT-PSS積層物がより好ましい。陽極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲のものが好ましく、より好ましくは、50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～500 nmである。

【0047】陽極は通常、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、透明樹脂基板などの上に層形成したものが用いられる。ガラスを用いる場合、その材質については、ガラスからの溶出イオンを少なくするため、無アルカリガラスを用いることが好ましい。また、ソーダライムガラスを用いる場合、シリカなどのバリアコートを施したものを使用する事が好ましい。基板の厚みは、機械的強度を保つのに十分であれば特に制限はないが、ガラスを用いる場合には、通常0.2 mm以上、好ましくは0.7 mm以上のものを用いる。陽極の作成には材料に

よって種々の方法が用いられるが、例えばITOの場合、電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、化学反応法（ゾルゲル法など）、ITO分散物の塗布などの方法で膜形成される。陽極は洗浄その他の処理により、素子の駆動電圧を下げて発光効率を高めることも可能である。例えばITOの場合、UV-オゾン処理、プラズマ処理などが効果的である。

【0048】陰極は電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物、ホスト化合物などに電子を供給するものであり、これらの化合物やマトリクス化合物との密着性やイオン化ポテンシャル、安定性等を考慮して選択される。陰極の材料としては金属、合金、金属ハロゲン化合物、金属酸化物、電気伝導性化合物、有機金属塩またはこれらの混合物または積層物を用いることができ、具体例としてはアルカリ金属（例えばLi、Na、K等）およびそのフッ化物、アルカリ土類金属（例えばMg、Ca等）およびそのフッ化物、金、銀、鉛、アルミニウム、ナトリウム-カリウム合金またはそれらの混合金属、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、インジウム、イッテルビウム等の希土類金属、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の有機化合物塩等が挙げられ、好ましくは仕事関数が4 eV以下の材料であり、より好ましくはアルミニウム、リチウム-アルミニウム合金またはそれらの混合金属、マグネシウム-銀合金またはそれらの混合金属、有機リチウム塩等である。

【0049】陰極は、上記化合物および混合物の単層構造だけでなく、上記化合物および混合物を含む積層構造を取ることもできる。陰極の膜厚は材料により適宜選択可能であるが、通常10 nm～5 μmの範囲が好ましく、より好ましくは50 nm～1 μmであり、更に好ましくは100 nm～1 μmである。陰極の作製には電子ビーム法、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着法、コーティング法などの方法が用いられ、金属を単体で蒸着することも、二成分以上を同時に蒸着することもできる。また複数の金属を同時に蒸着して合金電極を形成することも可能であり、またあらかじめ調整した合金を蒸着させてもよい。陽極および陰極のシート抵抗は低い方が好ましく、15 Ω/□以下が好ましい。

【0050】発光性化合物は、電界印加時に陽極またはホール注入層、ホール輸送層からホールを注入することができると共に陰極または電子注入層、電子輸送層から電子を注入することができる機能や、注入された電荷を移動させる機能、ホールと電子の再結合の場を提供して発光させる機能を有するものであれば何でもよく、一重項励起子または三重項励起子のいずれから発光するものでもよい。発光性化合物として好ましくは共役系不飽和化合物またはオルトメタル化金属錯体またはポルフィリン金属錯体が挙げられるが、他の発光材料を併用して用

いてもよい。発光材料は重合体を用いても低分子材料を用いてもよい。具体的には下記に挙げる化合物等を用いることができる。

【0051】(a) ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール、スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、ナフタルイミド、クマリン、ペリレン、ペリノン、オキサジアゾール、アルダジン、シクロペンタジエン、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、ピロロピリジン、チアジアゾロピリジン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、ピレン、およびこれらの誘導体など。

(b) 8-キノリノールおよびその誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体など。

(c) ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリフェニレンビニレン、およびこれらの置換されたポリマー化合物など

(d) オルトメタル化金属錯体またはポルフィリン金属錯体など。

【0052】前記化合物の中でも、好ましく用いられる化合物は以下のとおりである。スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、ペリレン、オキサジアゾール、ビススチリルアントラセン、キナクリドン、シクロペンタジエン、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、ピレン、およびこれらの誘導体など；8-キノリノールおよびその誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体など；ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリフェニレンビニレン、およびこれらの置換されたポリマー化合物など；オルトメタル化金属錯体またはポルフィリン金属錯体など；

【0053】前記化合物の中でも、更に好ましく用いられる化合物は以下のとおりである。スチリルベンゼン、ポリフェニル、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、ペリレン、オキサジアゾール、ビススチリルアントラセン、スチリルアミン、芳香族ジメチリデン化合物、ピレン、およびこれらの誘導体など；8-キノリノールおよびその誘導体の金属錯体や希土類錯体に代表される各種金属錯体など；ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリフェニレンビニレンおよびこれらの置換されたポリマー化合物など；オルトメタル化金属錯体またはポルフィリン金属錯体など；

【0054】本発明で用いられる発光性化合物は、りん光発光性化合物であるオルトメタル化金属錯体およびポルフィリン金属錯体の少なくとも一つが好ましく用いられ、オルトメタル化金属錯体がより好ましく用いられる。

【0055】本発明で用いられるオルトメタル化金属錯体について説明する。オルトメタル化金属錯体とは、例

例えば「有機金属化学—基礎と応用—」p150, 232 裳華房社 山本明夫著 1982年発行、「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」p71-p77, p135-p146 Springer-Verlag社 H.Yersin著 1987年発行等に記載されている化合物群の総称である。前記金属錯体の中心金属としては、遷移金属であればいずれも使用可能であるが、本発明では、中でもロジウム、白金、金、イリジウム、ルテニウム、パラジウム等を好ましく用いることができる。この中でより好ましいものはイリジウムである。前記オルトメタル化金属錯体の具体的な記載および化合物例は、特願2000-254171号公報の段落番号0152から0180までに記載されている。

【0056】オルトメタル化金属錯体の金属の価数は特に限定しないが、イリジウムを用いる場合には3価が好ましい。オルトメタル化金属錯体の配位子は、オルトメタル化金属錯体を形成しうるものであれば特に問わない。例えば、アリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体（アリール基の置換位置は含窒素芳香族ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、アリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基などが挙げられ、含窒素芳香族ヘテロ環としては、例えば、ピリジン、ピリミジン、ピラジン、ピリダジン、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、キナゾリン、ナフチリジン、シンノリン、ペリミジン、フェナントロリン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、フェナントリジンなどが挙げられる）、ヘテロアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体（ヘテロアリール基の置換位置は含窒素芳香族ヘテロ環窒素原子の隣接炭素上であり、ヘテロアリール基としては例えば前記の含窒素芳香族ヘテロ環誘導体を含む基、チオフェニル基、フリル基などが挙げられる）、7, 8-ベンゾキノリン誘導体、ホスフィノアリール誘導体、ホスフィノヘテロアリール誘導体、ホスフィノキシアリール誘導体、ホスフィノキシヘテロアリール誘導体、アミノメチルアリール誘導体、アミノメチルヘテロアリール誘導体等が挙げられる。このうちアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、ヘテロアリール基置換含窒素芳香族ヘテロ環誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が好ましく、フェニルピリジン誘導体、チオフェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体がより好ましく、チオフェニルピリジン誘導体、7, 8-ベンゾキノリン誘導体が更に好ましい。

【0057】本発明に用いるポルフィリン金属錯体として好ましくは白金錯体であり、より好ましくは二価の白金錯体である。

【0058】有機化合物層の膜厚は特に限定されるものではないが、通常1nm~5μmの範囲のものが好まし

く、より好ましくは5nm~1μmであり、更に好ましくは10nm~500nmである。

【0059】有機化合物層の形成方法は、特に限定されるものではないが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム、スパッタリング、分子積層法、コーティング法（スピンコート法、キャスト法、ディップコート法など）、インクジェット法、印刷法、LB（ラングミュアプロジェクト）法などの方法が用いられ、好ましくは抵抗加熱蒸着、コーティング法、インクジェット法、印刷法である。コーティング法、インクジェット法、印刷法の場合、樹脂成分と共に溶解または分散することができ、樹脂成分としては例えば、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0060】ホール注入性、ホール輸送性化合物は、陽極からホールを注入する機能、ホールを輸送する機能、陰極から注入された電子を障壁する機能のいずれか有しているものであればよく、重合体を用いても低分子化合物を用いてもよい。その具体例としては、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリールアルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリールアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、およびこれらの誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、ポルフィリン系化合物、ポリシラン系化合物、ポリ（N-ビニルカルバゾール）誘導体、アニリン系共重合体、チオフェン化合物、ポリチオフェン、置換および無置換ポリチオフェン-ポリスチレンスルホン酸混合物等の導電性高分子オリゴマー等が挙げられ、またこれらの混合物であってもよい。とりわけカルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、フェニレンジアミン、アリールアミン、フルオレノン、スチルベン、シラザン、およびこれらの誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリディン系化合物、アニリン系共重合体、チオフェン化合物、ポリチオフェン、置換および無置換ポリチオフェン-ポリスチレンスルホン酸混合物等の導電性高分子オリゴマー等がより好ましい。この中でも、ホール輸送機能、最低励起三重項エネルギー準位の点でカルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、フェニレンジアミン、アリールアミン、フルオレノン、シラザン、およびこれらの誘導体、芳香族第三級ア

ミン化合物、チオフェン化合物、置換および無置換ポリチオフェンポリスチレンスルホン酸混合物等の導電性高分子オリゴマー等が更に好ましい。

【0061】電子注入性化合物、電子輸送性化合物、電子注入性兼輸送性化合物の材料は、陰極から電子を注入する機能、電子を輸送する機能、陽極から注入されたホールを障壁する機能のいずれか有しているものであればよい。具体例としては、ピリジン、ピラジン、キノリン、キノキサリン、フェナンスロリン、トリアジン、チエノピラジン、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンゾトリアゾール、フェナントリジン、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フタロシアニン、およびこれらの誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする各種金属錯体等が挙げられる。混合物またはポリマーとして使用してもよい。とりわけピリジン、ピラジン、キノリン、キノキサリン、フェナンスロリン、トリアジン、フェナントリジン、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、フタロシアニン、およびこれらの誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキサゾールやベンゾチアゾールを配位子とする各種金属錯体等およびこれらのポリマーがより好ましい。この中でもピリジン、ピラジン、キノリン、キノキサリン、フェナンスロリン、トリアジン、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、フルオレノン、フタロシアニン、およびこれらの誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニンおよびこれらのポリマーが更に好ましい。

【0062】ホスト化合物としては、励起子エネルギーを発光性化合物にエネルギー移動できる化合物ならば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。具体的には、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリーラルカン、ピラゾリン、ピラゾロン、フェニレンジアミン、アリーラルアミン、アミノ置換カルコン、スチリルアントラセン、フルオレノン、ヒドラゾン、スチルベン、シラザン、アントラキノジメタン、アントロン、ジフェニルキノノン、チオピランジオキシド、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、ジスチリルピラジン、フタロシアニン、およびこれらの誘導体、芳香族第三アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、ボルフィリン系化合物、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、8-キノリノール誘導体の金属錯体やメタルフタロシアニン、ベンゾオキ

サゾールやベンゾチアゾールを配位子とする各種金属錯体、ポリシラン系化合物、ポリ(N-ビニルカルバゾール)誘導体、アニリン系共重合体、チオフェンオリゴマー、ポリチオフェン等の導電性高分子オリゴマー、ポリチオフェン誘導体、ポリフェニレン誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体等の高分子化合物等が挙げられる。前記ホスト化合物は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。とりわけ最低励起三重項エネルギー準位の観点で、カルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、ポリアリーラルカン、アリーラルアミン、フルオレノン、スチルベン、シラザン、アントラキノジメタン、ジフェニルキノノン、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、およびこれらの誘導体、芳香族第三アミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、アニリン系共重合体、チオフェン化合物等がより好ましい。この中でもカルバゾール、トリアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イミダゾール、アリーラルアミン、フルオレノン、スチルベン、シラザン、アントラキノジメタン、ジフェニルキノノン、カルボジイミド、フルオレニリデンメタン、およびこれらの誘導体、芳香族ジメチリデン系化合物、アニリン系共重合体、チオフェン化合物等が更に好ましい。

【0063】本発明における有機化合物層に含有されるアリーラルアミンおよびその誘導体は、通常はホール注入性およびホール輸送性化合物、ホスト化合物として作用するが、高分子になると電子輸送性化合物としても作用することが知られている。アリーラルアミンおよびその誘導体は、具体的にはトリアリーラルアミンおよびその誘導体、N-フェニルカルバゾールおよびその誘導体が好ましく、中でもN-フェニルカルバゾールおよびその誘導体がより好ましく用いられる。これらは低分子化合物であっても高分子化合物であってもよい。

【0064】保護層の材料としては、水分や酸素等の素子劣化を促進するものが素子内へ侵入するのを防止する機能を有しているものであればよい。その具体例としては、In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等の金属、MgO、SiO、SiO₂、Al₂O₃、GeO、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等の金属酸化物、MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等の金属フッ化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質、吸水率0.1%以下の防湿性物質等が挙げられる。

【0065】保護層の形成方法についても特に限定はなく、例えば化学蒸着法（CVD法）、真空蒸着法、スパッタリング法、反応性スパッタリング法、分子線エピタキシ（MBE）法、クラスターイオンビーム法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法、インクジェット法、印刷法、コーティング法を適用できる。

【0066】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

実施例 1

洗浄したITO基板上に、ホール注入性有機導電性材料としてBaytron P（PEDOT-PSS溶液（ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルホン酸ドーブ体）／バイエル社製）を1000rpm、60秒でスピンコートした後、150℃で2時間真空乾燥し、ホール注入性有機導電性材料を含有した陽極を作成した（膜厚約100nm）。この上に、電子輸送性マトリクスとして例示化合物E-1のポリマー20mg、りん光発光用ホスト化合物として例示化合物M-6を20mg、りん光発光性化合物としてfac tris（2-phenylpyridine）iridium（以下、Ir（ppy）₃と称する）を1mg、電子注入性化合物として例示化合物E-13を6mgを、それぞれクロロホルム5mlに溶かし、その溶液をスピンコート（1000rpm、20秒）した（膜厚約150nm）。次いでこの有機薄膜上にパターニングしたマスク（発光面積が5mm×5mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀＝10：1を膜厚250*30

*nmで共蒸着した後、銀を膜厚300nmで蒸着した（ $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 1.3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ）。最低励起三重項エネルギー順位は、りん光測定よりその立ち上がり波長から求めた。またイオン化ポテンシャルは紫外線光電子分析装置AC-1（理研計器製）により測定した。これらの結果を化合物ごとに表1にまとめた。電子移動度は、TOF法に基づき、シンセティックメタルズ（Synth.Met.）111/112, (2000) 331ページの記載の方法により室温にて測定した。発光特性は以下のように測定した。東陽テクニカ製ソースメジャーユニット2400型を用いて、ITOを陽極、マグネシウム：銀を陰極として直流定電圧を発光素子に印加し発光させ、輝度をトプコン社の輝度計BM-8、発光波長を浜松フotonics社製スペクトルアナライザーPMA-11を用いて測定した。また、高温保存時の耐久性を評価するために、作製した素子を60℃、20%相対湿度の条件下で3時間放置後に発光させて相対輝度（駆動電圧10Vで、素子作製直後の輝度を100とし、経時後輝度を相対値として表示）を測定した。測定結果は以下のとおりである。有機化合物層の電子移動度は、電界強度400～1000（ $(\text{V}/\text{cm})^{1/2}$ ）の範囲で、 $3 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上であり、最低駆動電圧（発光が観測される最低の電圧）は8Vで、19Vにおいて156mA/cm²の電流密度を示し、18030cd/m²の輝度で緑色発光を示した。最大発光波長λ_{max}は515nmで、最大外部量子効率6.2%であった。経時後の相対輝度は85であった。

【0067】

【表1】

	例示化合物	最低励起三重項エネルギー (kcal/mol)	イオン化ポテンシャル (eV)
実施例 1	E-1	72	6.0
	E-13	63	6.0
	M-6	66	5.9
実施例 2	E-3	63	6.0
実施例 3	E-8	61	6.8
実施例 4	E-11	62	6.7
	M-6	66	5.9
実施例 5	H-2	60	5.5
	E-18	66	6.3

【0068】実施例 2

実施例 1 の電子輸送性マトリクスとしての例示化合物E-1のポリマーを、同様の機能を有する例示化合物E-3のポリマーに変えた他は実施例 1 と同様にして素子を作成した。実施例 1 と同様に化合物の最低励起三重項エネルギー順位、イオン化ポテンシャルを測定した（表1参照）。電子移動度と発光特性は実施例 1 と同様に測定した。その結果、有機化合物層の電子移動度は、該電界強度の範囲で、 $3 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上であり、最低駆動電圧は7Vで、16Vにおいて148mA/cm²の電流密度を示し、12910cd/m²の輝度

40 で緑色発光を示した。最大発光波長λ_{max}は513nmで、最大外部量子効率は3.8%であった。経時後の相対輝度は82であった。

【0069】実施例 3

実施例 1 の電子輸送性マトリクスとしての例示化合物E-1のポリマーを、同様の機能を有する例示化合物E-8のポリマーに変えた他は実施例 1 と同様にして素子を作成した。実施例 1 と同様に化合物の最低励起三重項エネルギー順位、イオン化ポテンシャルを測定した（表1参照）。電子移動度と発光特性は実施例 1 と同様に測定した。その結果、有機化合物層の電子移動度は、該電界

強度の範囲で、 $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上であり、最低駆動電圧は5 Vで、12 Vにおいて16 mA/cm²の電流密度を示し、2410 cd/m²の輝度で緑色発光を示した。最大発光波長 λ_{max} は513 nmで、最大外部量子効率4.4%であった。経時後の相対輝度は87であった。

【0070】実施例4

25 mm×25 mm×0.7 mmのガラス基板上にITOを150 nmの厚さで製膜したもの（東京三容真空（株）製）を透明支持基板とした。この透明支持基板をエッチング、洗浄後、ホール注入性有機導電性材料として銅フタロシアニンを約10 nm蒸着しホール注入性有機導電性材料を含有した陽極を作成した。次に電子注入性化合物として例示化合物E-11、りん光発光用ホスト化合物として例示化合物M-6、りん光発光性化合物としてfac tris (2-phenylpyridine) iridium (以下Ir (ppy)₃とする)、電子注入性化合物として例示化合物E-13をそれぞれ44:44:6:6の質量比で、 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Paの真空中で、基板温度室温下で共蒸着した（膜厚約100 nm）。ついでこの有機薄膜上にパターンニングしたマスク（発光面積が5 mm×4 mmとなるマスク）を設置し、蒸着装置内でマグネシウム：銀=10:1を膜厚250 nmで共蒸着した後、銀を膜厚300 nmで蒸着し、発光素子を作製した。実施例1と同様に化合物の最低励起三重項エネルギー順位、イオン化ポテンシャルを測定した（表1参照）。電子移動度および発光特性は実施例1と同様に測定した。その結果、有機化合物層の電子移動度は、該電界強度の範囲で、 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上であり、最低駆動電圧は4 Vで、17 Vにおいて154 mA/cm²の電流密度を示し、16910 cd/m²の輝度で緑色発光を示した。最大発光波長 λ_{max} は516 nmで、最大外部量子効率は5.3%であった。経時後の相対輝度は78であった。

【0071】実施例5

実施例4の電子注入性化合物の例示化合物E-11のかわりに例示化合物E-18を、りん光発光用ホスト化合物の例示化合物M-6のかわりに例示化合物H-2を使

用した以外は実施例4と同様に素子を作成した。実施例1と同様に化合物の最低励起三重項エネルギー順位、イオン化ポテンシャルを測定した（表1参照）。電子移動度および発光特性は実施例1と同様に測定した。その結果、有機化合物層の電子移動度は、該電界強度の範囲で、 $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上であり、最低駆動電圧は4 Vで、17 Vにおいて150 mA/cm²の電流密度を示し、16060 cd/m²の輝度で緑色発光を示した。最大発光波長 λ_{max} は518 nmで、最大外部量子効率は4.8%であった。経時後の相対輝度は81であった。

【0072】比較例1

実施例1の電子輸送性マトリクスとしての例示化合物E-1のポリマーを比較化合物1のポリマーにかえた他は実施例1と同様にして素子を作成した。電子移動度および発光特性は実施例1と同様に測定した。その結果、例示化合物1のポリマーの電子移動度が該電界強度の範囲で、 $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の値であったのに対し、比較化合物1のポリマーの電子移動度が該電界強度の範囲で、 $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下の値であったため、最低駆動電圧は11 Vと本発明と比較して高電圧になり、21 Vにおいて18 mA/cm²の電流密度を示し、1880 cd/m²の輝度で発光した。最大発光波長 λ_{max} は513 nmで、最大外部量子効率は1.7%に過ぎなかった。経時後の相対輝度は60であった。

【0073】比較例2

実施例1の例示化合物E-1のポリマーを比較化合物2のポリマーにかえた他は実施例1と同様にして素子を作成した。発光特性は実施例1と同様に測定した。その結果、比較化合物2の最低励起三重項エネルギー準位が58 kcal/molであり、りん光発光材料のIr(ppy)₃の最低励起三重項エネルギー準位60 kcal/molより低いためエネルギー移動が起こらず、発光は観測されなかった。

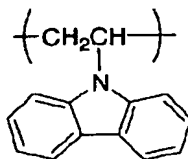
【0074】

【化11】

31

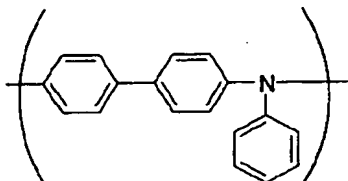
32

比較化合物 1



Mw=36000

比較化合物 2



Mw=3800

【0075】上記の結果より、本発明の化合物を用いた素子は、最低駆動電圧が低く、高輝度、高発光効率を示した。更に高温保管後の輝度低下が小さく耐久性に優れていることがわかる。また比較例では電子移動度が電界強度400～1000 ((V/cm)^{1/2}) の範囲で、 $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ より低い場合には、発光素子の最低駆動電圧が、本発明と比較してより高電圧に

20

*【発明の効果】本発明の化合物が、該有機化合物層において電子移動度が電界強度範囲400～1000 ((V/cm)^{1/2}) で、 $3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上の値を有し、該有機化合物層が発光性化合物を含有する際に、最低駆動電圧が低く、高輝度、高発光効率の単層型素子を作成できることが明らかになった。更に、高温保管後の輝度低下が小さく耐久性に優れた素子を提供できる。単層型素子は積層型素子と比較して製造プロセスが非常に簡便であり、実用上有用である。

*

【0076】

フロントページの続き

(72)発明者 邱 雪鵬
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(72)発明者 三島 雅之
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内
Fターム(参考) 3K007 AB02 AB06 AB14 BB02 BB05
CA01 CB01 CB03 DB03 FA01